

DETAIL

JAPANESE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-128886

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.Cl.

C08G 65/12

(21)Application number : 2000-330755 (71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 30.10.2000 (72)Inventor : ISHIDA TOYOHISA
ENDO TAKESHI(54) CATALYST COMPOSITION FOR POLYMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE
POLYMER AND PREPARATION METHOD OF THE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerization catalytic composition capable of controlling the molecular weight of a propylene oxide polymer and forming the propylene oxide polymer having a high molecular weight and also to provide a preparation method of the propylene oxide polymer using the catalyst composition.

SOLUTION: The polymerization catalytic composition for a propylene oxide polymer comprises (1) a crown ether compound, (2) an alkali metal alkoxide or an alkali metal hydroxide, (3) a polyether polyol having the number average molecular weight of 50 to 10,000 and (4) a trialkylaluminum compound. The method for preparing the propylene oxide polymer using the catalyst is also provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-128886
(P2002-128886A)

(43) 公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 G 65/12

識別記号

F I

C 0 8 G 65/12

テーマコード(参考)

4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-330755(P2000-330755)

(22) 出願日 平成12年10月30日(2000.10.30)

(出願人による申告) 国の委託研究成果に係る特許出願
(平成12年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構委
託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける
もの)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 石田 豊久

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 遠藤 剛

山形県米沢市門東町2-4-33 マンショ
ンテラセ3F-8

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外7名)

Fターム(参考) 4J005 AA04 BB04

(54) 【発明の名称】 プロピレンオキシドの重合触媒組成物およびプロピレンオキシドの重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、プロピレンオキシドの重合体の分子量を制御でき、高分子量のプロピレンオキシドの重合体を生成させることができる重合触媒組成物および該触媒を用いるプロピレンオキシドの重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、(1) クラウンエーテル化合物、(2) アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、(3) 数平均分子量50から10000のポリエーテルポリオール、および(4) トリアルキルアルミニウム化合物を含有するプロピレンオキシドの重合触媒組成物及び該触媒を用いるプロピレンオキシドの重合体の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) クラウンエーテル化合物、(2) アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、(3) 数平均分子量50から10000のポリエーテルポリオール、および(4) トリアルキルアルミニウム化合物を含有するプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項2】 (1) クラウンエーテル化合物が、18-クラウン-6、ベンゾ18-クラウン-6、ジベンゾ18-クラウン-6およびジシクロヘキサノ18-クラウン-6からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項3】 (2) アルカリ金属アルコキシドが、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、リチウムのメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドからなる群から選択される少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項4】 (2) アルカリ金属水酸化物が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムおよび水酸化ルビジウムからなる群から選択される少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項5】 (3) ポリエーテルポリオールが、数平均分子量50から10000のポリプロピレングリコールおよび数平均分子量50から10000のポリエチレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項6】 (4) トリアルキルアルミニウム化合物が、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウムおよびトリフェニルアルミニウムからなる群から選択される少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項7】 (1) クラウンエーテル化合物、(2) アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、(3) 数平均分子量50から10000のポリエーテルポリオール、および(4) トリアルキルアルミニウム化合物を含有する重合触媒組成物の存在下で、プロピレンオキシドを重合させることを特徴とするポリ(プロピレンオキシド)の製造方法。

【請求項8】 (3) ポリエーテルポリオールが、ポリプロピレングリコールである請求項7に記載のポリ(プロピレンオキシド)の製造方法。

【請求項9】 (1) クラウンエーテル化合物、(2) アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、(3) 数平均分子量50から10000のポリエチレングリコール、および(4) トリアルキルアルミニウ

ム化合物を含有する重合触媒組成物の存在下で、プロピレンオキシドを重合させることを特徴とするエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレンオキシドの重合触媒組成物、プロピレンオキシド重合体の製造方法及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、高い分子量を有するポリ(プロピレンオキシド)を製造することができる重合触媒組成物および製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロピレンオキシドは、エチレンオキシドに比して重合しにくく、また、重合しても生成物ポリマーの分子量は比較的低いことが多く、さらに高い分子量域においては分子量の制御もしにくい。そこで得られるポリマーの分子量を制御しながら、しかも高分子量のポリマーを得るべく、開始剤、触媒を中心に研究が進められている。

【0003】 これまでに金属元素がアルミニウムや亜鉛のポルフィリン錯体を用いる方法により、プロピレンオキシドを重合せしめ、高分子量のポリ(プロピレンオキシド)を得た報告がある。しかしながらこの方法では、高価で入手しにくいポルフィリン錯体を使用することは工業的には有利とは言えず、しかもポルフィリン錯体は色の濃い化合物で、製品となるポリ(プロピレンオキシド)の着色の原因となる。

【0004】 また、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体 $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ のような複金属シアン化物錯体を用いる方法でも、高分子量のポリ(プロピレンオキシド)が得られるが、製品のポリ(プロピレンオキシド)からそれを取り除くことが工業的な問題となる。さらに、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体については、従来、高重合度のエチレンオキシドのブロック部分の両端からプロピレンオキシドを重合させるのは困難であった。そこで、本発明者はこのような問題点を改良すべく、特願平11-061615号(特開2000-256457号公報)において、クラウンエーテル化合物、アルカリ金属水酸化物等およびトリアルキルアルミニウム化合物を含有する重合触媒組成物を提案した。しかし、さらに高分子量のポリマーを実用的に製造するには改良の余地があることが明らかになってきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ポリマーの分子量を制御でき、しかも高い分子量のポリ(プロピレンオキシド)を生成させることができるプロピレンオキシドの重合触媒組成物と、該重合触媒組成物を利

用した高い分子量のポリ（プロピレンオキシド）の製造方法を提供することにある。また該重合触媒組成物を利用した、高重合度のエチレンオキシドのブロックをもった、高い分子量のエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、プロピレンオキシドを重合させポリ（プロピレンオキシド）を得るに際し、特殊な重合触媒組成物を用いると、極めて良好にプロピレンオキシドの重合がなされ、しかもその分子量が高いことを見出した。また該重合触媒組成物を用いると、高重合度のエチレンオキシドブロックの両端に、プロピレンオキシドブロックが結合した、高い分子量のエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち本発明は、（１）クラウンエーテル化合物、（２）アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、（３）数平均分子量５０から１００００のポリエーテルポリオール、および（４）トリアルキルアルミニウム化合物を含有するプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。

【0008】また本発明は、（１）クラウンエーテル化合物が、１８－クラウン－６、ベンゾ１８－クラウン－６、ジベンゾ１８－クラウン－６およびジシクロヘキサノ１８－クラウン－６からなる群から選択される少なくとも１種の化合物である前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。

【0009】また本発明は、（２）アルカリ金属アルコキシドが、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、リチウムのメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドからなる群から選択される少なくとも１種の化合物である前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。

【0010】また本発明は、アルカリ金属水酸化物が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムおよび水酸化ルビジウムからなる群から選択される少なくとも１種の化合物である前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。

【0011】また本発明は、（３）ポリエーテルポリオールが、数平均分子量５０から１００００のポリプロピレングリコールまたは数平均分子量５０から１００００のポリエチレングリコールからなる群から選択される少なくとも１種の化合物以上である前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。

【0012】また本発明は、（４）トリアルキルアルミニウム化合物が、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウムおよびトリフェニルアルミニウムからなる群から選択される少なく

とも１種の化合物である前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。

【0013】また本発明は、（１）クラウンエーテル化合物、（２）アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、（３）数平均分子量５０から１００００のポリエーテルポリオール、および（４）トリアルキルアルミニウム化合物を含有する重合触媒組成物の存在下で、プロピレンオキシドを重合させることを特徴とするポリ（プロピレンオキシド）の製造方法を包含する。ここで、ポリエーテルポリオールが、ポリプロピレングリコールであることが好ましい。

【0014】また本発明は、（１）クラウンエーテル化合物、（２）アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、（３）数平均分子量５０から１００００のポリエチレングリコール、および（４）トリアルキルアルミニウム化合物を含有する重合触媒組成物の存在下で、プロピレンオキシドを重合させることを特徴とするエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体の製造方法を包含する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明では、プロピレンオキシドの重合に際し、（１）クラウンエーテル化合物、（２）アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、（３）分子量５０から１０、０００のポリエーテルポリオール、および（４）トリアルキルアルミニウム化合物を主成分とするプロピレンオキシドの重合触媒組成物を使用する。

【0016】（１）クラウンエーテル化合物は、環状のポリエーテルであって電子供与性の酸素原子により環全体が多座配位子となり、アルカリ金属のイオンを環の空孔内に取り込む機能を持つ化合物であれば特に限定されない。

【0017】これらの化合物として、例えば、１８－クラウン－６、ベンゾ１８－クラウン－６、ベンゾ１５－クラウン－５、ジベンゾ１８－クラウン－６、ジベンゾ１８－クラウン－３、ジベンゾ２４－クラウン－８、ジベンゾ３０－クラウン－１０、ジシクロヘキサノ１８－クラウン－６、ジシクロヘキサノ２４－クラウン－８、等を挙げることができる。中でも、１８－クラウン－６、ベンゾ１８－クラウン－６、ジベンゾ１８－クラウン－６、ジシクロヘキサノ１８－クラウン－６は好ましく用いることができ、取り込まれるアルカリ金属イオンはカリウムイオンが好ましい。また、（１）クラウンエーテル化合物は、必要に応じて２種以上を併用することもできる。

【0018】（２）アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物は、特にその種類を限定するものではない。例えば、アルカリ金属アルコキシドとしては、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、リチウム等のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキ

シド等を挙げることができる。中でもカリウム α -ブトキシドは特に好ましく用いることができる。

【0019】アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム等を挙げることができる。中でも水酸化カリウムはとくに好ましく用いることができる。また、(2)アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物は、必要に応じて2種以上を併用することもできる。

【0020】(3)数平均分子量50から10000のポリエーテルポリオールは、例えばポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールである。特に好ましいものは、入手のしやすさから、数平均分子量50~5000、好ましくは50~3000のものである。また、

(3)数平均分子量50から10000のポリエーテルポリオールは、必要に応じて2種以上を併用することもできる。また、ポリエチレングリコールを用いた場合には、高重合度のエチレンオキシドブロックを持った、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体が得られ、このブロック共重合体は、エチレンオキシドの部分は親水性で、プロピレンオキシドの部分は疎水性であり、界面活性剤として有用である。本発明によれば、(3)数平均分子量50から10000のポリエーテルポリオールを触媒組成物に含有させることにより、ポリエーテルポリオールの末端のヒドロキシル基を開始点として反応が進行し、かかるポリエーテルポリオールを用いない場合に比べ高分子量のポリマーを製造することができるものと思料される。

【0021】(4)トリアルキルアルミニウム化合物は、ルイス酸として作用し、アルミニウム原子に結合した置換基は、各々独立に例えば分岐をもつ、あるいは分岐をもたない鎖状または環状のものであることができ、炭素数1から20のアルキル基あるいはアリール基である。またアルミニウム原子に結合した置換基は、ルイス酸となるアルミニウム原子周りの配位座に関して、立体的に込み合った、限られた空間を与える嵩高い置換基が好ましい。

【0022】トリアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム等が挙げられるが、中でもトリイソブチルアルミニウムは特に好ましく用いることができる。また、(4)トリアルキルアルミニウム化合物は、必要に応じて2種以上併用することもできる。

【0023】本発明の触媒は、溶媒中に、(1)クラウンエーテル化合物、(4)トリアルキルアルミニウム化合物および(2)アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物を含有する溶液に、(3)ポリエーテルポリオールを加え、その後溶媒を留去し、加熱せしめて得ることができる。本発明の重合触媒組成物を用いた

ポリ(プロピレンオキシド)の製造方法又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体の製造方法としては、適切な溶媒中で、(1)クラウンエーテル化合物と、(4)トリアルキルアルミニウム化合物と、(2)アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物を攪拌混合し反応せしめ、その後溶媒を減圧留去する。次いでさらに(3)ポリエーテルポリオールを加え、減圧下100℃前後の温度でその混合物を反応せしめる。そして必要量のプロピレンオキシドを添加し、重合せしめることもできる。

【0024】(1)クラウンエーテル化合物は、(2)アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物由来の、アルカリ金属イオン1モルに対して、1モル以上使用するのが望ましい。1モル未満では反応速度が低下する。好ましくはアルカリ金属イオン1モルに対して、(1)クラウンエーテル化合物が1~2モルの範囲である。

【0025】(2)アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物の使用量は、任意に選ぶこともできるが、好ましくはプロピレンオキシドに対して、モル比で、0.05~10%、より好ましくは0.05~1%である。

【0026】(3)ポリエーテルポリオールの量は任意に選ぶことができるが、好ましくはポリエーテルポリオール中の水酸基と、(2)アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物由来のアルカリ金属イオンとのモル比が、1:1~5:1の範囲である。より好ましくはその比が1:1である。

【0027】(4)トリアルキルアルミニウム化合物の量も任意に選ぶこともできるが、好ましくは、トリアルキルアルミニウム化合物と、ポリエーテルポリオール中の水酸基とのモル比が1(1:1)以上である。より好ましくはその比が1:1~3:1である。3(3:1)以上の場合にはプロピレンオキシドの重合が激しく起こり危険な場合がある。

【0028】本発明の重合触媒組成物の役割に関して、まだ明らかでないところがあるが、アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物から生じるアルカリ金属イオンをクラウンエーテル化合物が包接し、一方でルイス酸として作用するアルキルアルミニウム化合物中のアルミニウム原子にモノマーのプロピレンオキシドが配位し、アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物から生じたアニオン種が、配位プロピレンオキシドに求核攻撃することにより重合がスムーズに開始されるものと考えられる。

【0029】本発明では、求核剤のアニオン種の源となるアルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物と、プロピレンオキシドのモル比を調節することで、得られるポリ(プロピレンオキシド)又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体の分子量

を制御することができる。

【0030】用いる溶媒は、エーテル類、ケトン類、エステル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン系溶媒などであるが、エーテル類が望ましい。

【0031】反応温度は一般的な温度であればとくに限定されず、室温が望ましい。本発明で得られたポリ（プロピレンオキシド）又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体は、多種の用途に応用可能である。例えば、接着剤、ウレタン樹脂原料、界面活性剤原料等として用いることができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお反応は不活性ガス下、非水雰囲気下で行った。生成物の分子量および分子量分布 M_w （重量平均分子量）/ M_n （数平均分子量）は、反応物をサンプリングし、適量のメタノールとテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、それを蒸発させ、またTHFに再溶解しテフロン（登録商標）フィルタでろ過後、GPC（THF用）を測定し、ポリスチレン換算で求めた。また、反応の収率も反応物をサンプリングし、 $^1\text{H-NMR}$ の結果から算出した。

【0033】実施例1

1mmolのカリウムターシャリーブトキシド（ $t\text{-BuOK}$ ）、1mmolの18-クラウン-6、3mmolのトリイソブチルアルミニウム（ $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ）を含んだジエチルエーテルの溶液に、 M_n が3500のポリプロピレングリコール（PPG3500）を1mmolを加えた後、エーテルを減圧留去し、そのま

ま減圧下で100℃で1時間、加熱した。そして常圧室温にもどしてプロピレンオキシドを900mmol加えた。重合は穏やかに発熱しながら進行した。3日後にはプロピレンオキシドの転化率は100%に達し、得られたポリ（プロピレンオキシド）のGPCの結果は $M_n=25100$ 、 $M_w/M_n=1.4$ であった。

【0034】実施例2

1mmolの $t\text{-BuOK}$ 、1mmolの18-クラウン-6、5mmolの $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ を含んだジエチルエーテルの溶液に、 M_n が4600のポリエチレングリコール（PEG4600）を1mmolを加えた後、エーテルを減圧留去し、そのまま減圧下で100℃で1時間、加熱した。そして常圧室温にもどしてプロピレンオキシドを600mmol加えた。重合は穏やかに発熱しながら進行した。6日後にはプロピレンオキシドの転化率は100%に達し、得られたエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体に対してのGPCの結果は $M_n=17500$ 、 $M_w/M_n=1.5$ であった。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、ポリマーの分子量を制御でき、しかも高い分子量の、ポリ（プロピレンオキシド）やエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体を合成できるプロピレンオキシドの重合触媒組成物と、該重合触媒組成物を利用した製造方法が提供される。特に本発明は、（3）ポリエーテルポリオールを用いることにより、これを用いない場合に比べ高分子量のポリマーが得られることを特徴とする。